

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63033505 A**

(43) Date of publication of application: **13 . 02 . 88**

(51) Int. Cl

B22F 9/04
H01F 1/06
// C22C 38/00

(21) Application number: **61174330**

(22) Date of filing: **24 . 07 . 86**

(71) Applicant: **SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD**

(72) Inventor: **OOTA AKIYASU
YAMAMOTO HITOSHI
FUJIMURA SETSUO**

(54) PRODUCTION OF RAW MATERIAL POWDER FOR PERMANENT MAGNET MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: To safely and stably produce raw material powder for a permanent magnet material by coarsely crushing specifically composed raw material Fe-B-R ingots, occluding H₂ therein to form coarsely crushed powder and pulverizing the powder by a supersonic inert gas contg. O₂ at a specified ratio.

CONSTITUTION: The ingots essentially consisting of 12W20atom% R (at least 1 kind among Nd, Pr, Dy, Ho, and Tb or further at least 1 kind among La, Ce, Sm, Gd, Er, Eu, Tm, Yb, Lu, and Y), 4W20atom% B, 65W81atom%

Fe are crushed and H₂ is occluded therein to cause natural decay and to form the coarsely crushed powder having 500W10μ average grain size. The coarsely crushed powder is then injected into a pulverizing chamber for gaseous flow pulverization using the supersonic inert gas contg. 50W6,000ppm O₂ and is thereby pulverized to the fine raw material powder having 1.5W5μ average grain size. The fine powder is molded to a required shape and size by orientation in a magnetic field; thereafter, the molding is sintered in a vacuum and is allowed to cool. The molding is further subjected to an aging treatment in an Ar atmosphere, by which the permanent magnet material is obtd.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-33505

⑤Int.Cl. ⁴ B 22 F 9/04	識別記号 304	序内整理番号 D-6554-4K E-6554-4K A-7354-5E D-7147-4K	③公開 昭和63年(1988)2月13日 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)
H 01 F 1/06 // C 22 C 38/00			

④発明の名称 永久磁石材料用原料粉末の製造方法

②特願 昭61-174330

②出願 昭61(1986)7月24日

⑦発明者 太田 晶 康	大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
⑦発明者 山本 日登志	大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
⑦発明者 藤村 節夫	大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
⑦出願人 住友特殊金属株式会社	大阪府大阪市東区北浜5丁目22番地
⑦代理人 弁理士 押田 良久	

明細書

1.発明の名称

永久磁石材料用原料粉末の製造方法

2.特許請求の範囲

1

R (RはNd, Pr, Dy, Ho, Tbのうち少なくとも1種あるいはさらに、La, Ce, Sm, Gd, Er, Eu, Tm, Yb, Lu, Yのうち少なくとも1種からなる)
 12原子%~20原子%、

B 4原子%~20原子%、

Fe 65原子%~81原子%、

を主成分とする希土類磁石用合金粉末の製造方法において、

鉄塊を破碎した後H₂を吸収させ自然崩壊にて得た平均粒度 500μm~10μmの粗粉碎粉を、

O₂を 50 ppm~60000 ppm 含有した超音速不活性ガス気流粉碎用粉碎室内に噴射し、

平均粒度 1.5μm~5μmの微粉末に微粉碎することを特徴とする永久磁石材料用原料粉末の製造方法。

3.説明の詳細な説明

利用産業分野

この発明は、Fe-B-R系永久磁石材料の原料用粉末を製造する方法に係り、特に、取扱いが安全であり、かつ大気中でのプレス成形が可能で安定したFe-B-R系永久磁石材料用原料粉末の製造方法に関する。

背景技術

現在、高磁気特性でかつ安価な永久磁石材料が求められ、さらに資源的に豊富で、今後の安定供給が可能な組成元素からなる永久磁石材料が切望されており、本出願人は先に、高価なSmやCoを含有しない新しい高性能永久磁石としてFe-B-R系(RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種)永久磁石を提案した(特開昭59-46008号、特開昭59-64733号、特開昭59-89401号、特開昭59-132104号)。この永久磁石は、RとしてNdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を用い、Feを主成分として20MGOe以上の極めて高いエネルギー積を示す、すぐれた永久磁石である。

上記の新規なFe-B-R系、Fe-Co-B-R系(RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種)永久磁石を、製造するための出発原料の希土類金属は、一般にCa還元法、電解法により製造され、この希土類原料を用いて、例えば次の工程により、上記の新規な永久磁石が製造される。

- ①出発原料として、純度99.9%の電解鉄、B 19.4%を含有し残部はFe及びAl, Si, C等の不純物からなるフェロボロン合金、純度99.7%以上の希土類金属、あるいはさらに、純度99.9%の電解Coを高周波溶解し、その後水冷銅錫型に鋳造する。
- ②スタンプミルにより35メッシュスルーまでに粗粉砕し、次にポールミルアトライターにより、例えば粗粉砕粉300gを6時間粉砕して3~10μmの微細粉となす。
- ③磁界(10kOe)中配向して、成形(1.5t/cm²にて加圧)する。
- ④焼結、1000°C~1200°C, 1時間, Ar中の焼結後に放冷する。

は、有機溶媒によりC、O₂が含有され、また、ボールの摩耗による異物の混入等の問題を生じるため、最近では、乾式粉砕法へと移行しつつある。

しかし、乾式粉砕のジェットミルによる微粉砕粉は、その表面が非常に活性化するため、粉砕機から取り出す際あるいは大気中でプレス成形する場合に酸化に伴なう発火が懸念され、その取扱いが困難でかつプレス成形ができない問題があった。

この対策として、ジェットミル粉砕粉をプレス成形前に、微量のO₂含有雰囲気中で徐々に酸化させたり、あるいはO₂含有の有機溶剤中で、前記微粉砕粉の安定化処理を図るなどの手段が取られるが、前記方法では、微粉砕粉の安定化処理後の表面に強固な酸化被膜が形成され難く、粉末安定化に難があり、製造コストが嵩むなどの問題を有していた。

発明の目的

上記の如く、この永久磁石用合金粉末は、所要組成の鉄塊を機械的粗粉砕及び微粉砕を行なって得られるが、本系磁石用合金は非常に粉砕し難く、粗粉砕粉は偏平状になりやすく、粉砕機の負荷が高く摩耗しやすい上、次工程の微粉砕工程で必要な35メッシュスルー粉末を量産的に得ることは困難であり、また、粗粉砕粉末の歩留及び粉砕能率が悪い等の問題があった。

そこで、出願人は先に、特定組成のFe-B-R系合金鉄塊を破断して金属面を露出させたのち、この破断塊を密閉容器内に収容し、特定圧力のH₂ガスを吸収させ、自然崩壊による合金粉となし、脱水素処理後、微細なクラックを有する粗粉砕粉をポールミルにて微粉砕して原料粉末を得る方法を提案(特開昭60-63304号公報、特開昭60-119701号公報)した。

上記製造方法において、微粉砕はポールミルアトライター等の湿式粉砕にて行なわれるが、通常アトライター等の容器内に有機溶媒とともに原料粉末が投入、微粉砕され、得られた微粉砕粉に

この発明は、希土類・ボロン・鉄を主成分とする永久磁石材料用原料粉末の製造において、ジェットミル粉砕法を改善し、より安定した微粉砕粉を得て、大気中のプレス成形を可能とし、プレス能率の向上、製品品質の低下防止、並びにすぐれた磁石特性が得られるFe-B-R系永久磁石材料を製造できる原料粉末の製造方法を目的としている。

発明の構成と効果

発明者らは、微粉砕後の大気中の発火防止、あるいは大気中のプレス成形が可能となると共に安定した磁石特性を有する永久磁石材料原料粉末を得る方法について種々検討した結果、前記した鉄塊を破断した後H₂を吸収させ自然崩壊にて得た特定粒度の粗粉砕粉を、特定量O₂を含有した超音速不活性ガス気流中にて、微粉砕することにより得られた微粉砕粉は、その表面に安定した酸化被膜が形成され、粉砕機より取り出した際、あるいは大気中にてプレス成形するときの発火が防止され、安定したプレス成形が可能で、ブ

レス能率が向上、製品の磁石特性、形状、寸法的ばらつきが減少し、製品歩留向上に多大の効果を有することを知見した。

すなわち、この発明は、
R(RはNd, Pr, Dy, Ho, Tbのうち少なくとも1種あるいはさらに、La, Ce, Sm, Gd, Er, Eu, Tm, Yb, Lu, Yのうち少なくとも1種からなる)

12原子%~20原子%

B 4原子%~20原子%

Fe 65原子%~81原子%

を主成分とする希土類磁石用合金粉末の製造方法において、

鋳塊を破碎した後H₂を吸収させ自然崩壊にて得た平均粒度500μm~10μmの粗粉碎粉を、O₂を50ppm~60000ppm含有した超音速不活性ガス気流粉碎用粉碎室内に噴射し、平均粒度1.5μm~5μmの微粉末に微粉碎することを特徴とする永久磁石材料用原料粉末の製造方法である。

れ、原料ホッパ(2)の切出し口は、O₂供給管(3)が配設された不活性ガス供給本管(4)より分歧したガス導入管(5)の途中に接続嵌入されている。

ガス導入管(5)内を流れる50ppm~60000ppmのO₂含有の超音速不活性ガスにより、前記粗粉碎粉(1)は、粉碎室(6)内に、その内部の循環流に対して接線方向に噴射される。

この際、原料粉末と超音速不活性ガスとの衝突、粉末同志の衝突あるいは粉末と粉碎室壁との衝突、摩擦により微粉碎化される。

極微粉は、粉碎室(6)中央に接続されるサイクロン(7)内へ降下し、浮遊旋回し、さらに、サイクロン中央に配置された垂直方向の排出管(8)を通って、不活性ガスとともに外部へ排出され、さらに分級される。

一方、極微粉とともに降下した微粉末は、サイクロン(7)底部に堆積し、不活性ガスの送給を中止した状態で、底部の切出ホッパ(9)を開き、製品として取り出し、平均粒度1.5μm~5μmの微粉状原料粉末を得る。

上記の製造方法で得られる永久磁石材料は、平均結晶粒径が1~80μmの範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を主相とし、体積比で1%~50%の非磁性相(酸化物相を除く)を含むことを特徴とし、RとしてNdあるいはPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を主に用い、Fe、B、Rを主成分とすることにより、20MGOe以上の極めて高いエネルギー積並びに、高残留磁束密度、高保磁力を有したFe-B-R系永久磁石材料を安価に得ることができる。

図面に基づく発明の開示

第1図はジェットミル粉碎機の概要説明図である。

この発明による製造方法は、まず、出発原料として、希土類金属、電解鉄、フェロボロン合金あるいはさらに電解Coを高周波溶解して鋳塊を鋳造し、この鋳塊を破碎した後H₂吸収による自然崩壊により粗粉碎して、粗粉碎粉を得る。

得られた平均粒度500μm~10μmの粗粉碎粉(1)は、ジェットミル粉碎機の原料ボッパ(2)に投入さ

得られた微粉末を、前述した粉末冶金的製造工程、例えば、磁界中配向にて所要形状、寸法に成型した後、真空中にて焼結後放冷し、さらに、Ar等の雰囲気中にて時効処理する工程を経て永久磁石材料を得る。

発明の好ましい実施態様

この発明において、超音速不活性ガスに混入するO₂量は50ppm未満では、微粉末表面に安定した酸化被膜を形成することができず、また、60000ppmを越えると、微粉末表面に生成される酸化被膜が厚すぎて、製品の磁石特性が劣化するため好ましくなく、O₂量は50ppm~60000ppmに限定する。好ましい範囲は、80ppm~30000ppmである。さらに好ましい範囲は、100ppm~10000ppmである。

また、この発明において、H₂吸収、自然崩壊による粗粉碎粉の平均粒度が、10μm未満では、原料を大気中で安全に取扱うことが困難であり、原料粉末の酸化により磁石特性が劣化するため好ましくなく、500μmを越えると、粉碎機の粉碎能率

が著しく低下するため好ましくなく、粗粉碎粉の平均粒度は、 $10\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ とする。

この発明による微粉碎粉の平均粒度が、 $1.5\mu\text{m}$ 未満では、粉末の酸化度が大きくなるため、磁石特性の劣化を生じ好ましくなく、また、 $5\mu\text{m}$ を越えると、焼結し得られた永久磁石の粒子径が大きくなり、容易に磁化反転が起り、保磁力の定価を招来し好ましくないため、 $1.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の平均粒度とする。

また、この発明において、前記微粉碎原料粉を、所要形状寸法に磁場中成形する際の磁場条件は、 $7\text{kOe} \sim 20\text{kOe}$ が好ましく、プレス条件は、 $0.5\text{t/cm}^2 \sim 8\text{t/cm}^2$ が好ましい。

また、焼結における温度条件は $900^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $1000^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ で、時間は30分から8時間が好ましい。 900°C 未満では、焼結磁石体として充分な強度が得られず、 1200°C を越えると、焼結体が変形し、配向が崩れ、磁束密度の低下、角型性の低

却速度で冷却する方法によっても、上記時効処理と同等の磁石特性を有する永久磁石材料を得ることができる。

永久磁石材料用原料粉末の成分限定理由

この発明の永久磁石材料用原料粉末に用いる希土類元素Rは、組成の12原子%~20原子%を占めるが、Nd、Pr、Dy、Ho、Tbのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Ce、Sm、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種を含むものが好ましい。

また、通常Rのうち1種(好ましくはNd、Pr、Dy、Ho、Tb等)をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物(ミッショメタル、ジシム等)を入手上の便宜等の理由により用いることができる。

また、主相を構成するR中のSm、Laはできるだけ少ないほうが好ましく、例えば、Smは、1原子%以下、さらに好ましくは0.5原子%以下である。

また、温度特性の向上のためには、R混合系として、Nd、Pr、または、これらに0.005原子%~

下を招来し、また結晶粒の粗大化が進行して保磁力を低下するため好ましくない。

また、この発明において、磁石材料の残留磁束密度、保磁力、減磁曲線の角型性を改善向上させるため、 $350^\circ\text{C} \sim$ 焼結温度の時効処理することが好ましい。時効処理温度が 350°C 未満では拡散速度低下のため効果がなく、焼結温度を越えると再焼結が起り過焼結となる。

さらには、時効処理温度は $450^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、また、時効処理時間は5分~40時間が好ましい。5分未満では時効処理効果が少なく、得られる磁石材料の磁石特性のはらつきが大きくなり、40時間を越えると工業的に長時間を要しすぎ実用的でない。磁石特性の好ましい発現と実用的な面から時効処理時間は30分から8時間が好ましい。また、時効処理は2段以上の多段時効処理を用いることもできる。

また、多段時効処理に代えて、 $400^\circ\text{C} \sim$ 焼結温度の時効処理温度から室温までを空冷あるいは水冷などの冷却方法で、 $0.2^\circ\text{C}/\text{min} \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷

却速度で冷却する方法によても、上記時効処理と同等の磁石特性を有する永久磁石材料を得ることができる。

5原子%、好ましくは0.2原子%~3原子%のDy、Ho、Tb等の組み合せが望ましい。

さらに、特性、コスト、資源的観点から、Rとしては、Nd、Prが、全Rの50%以上、さらには80%以上であることが好ましい。

なお、このRは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物を含有するものでも差支えない。

Rは、新規な上記系永久磁石材料用原料粉末における、必須元素であって、12原子%未満では、結晶構造がα-鉄と同一構造の立方晶組織が折出するため、高磁気特性、特に高保磁力が得られず、20原子%を越えると、Rリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(B_r)が低下して、すぐれた特性の永久磁石が得られない。よって、希土類元素は、12原子%~20原子%の範囲とする。

Bは、この発明による永久磁石材料用原料粉末における、必須元素であって、4原子%未満では、菱面体構造が主相となり、高い保磁力(iH_c)は得られず、20原子%を越えると、Bリッチな非磁

性相が多くなり、残留磁束密度(Br)が低下するため、すぐれた永久磁石が得られない。よって、Bは、4原子%~20原子%の範囲とする。

Feは、新規な上記系永久磁石材料用原料粉末において、必須元素であり、65原子%未満では残留磁束密度(Br)が低下し、81原子%を越えると、高い保磁力が得られないので、Feは65原子%~81原子%の含有とする。

また、この発明による永久磁石材料用原料粉末において、Feの一部をCoで置換することは、得られる磁石の磁気特性を損うことなく、温度特性を改善することができ、粉末や製品の耐酸化性を向上させることができると、Coの原子比率がFeとCoの合計量で5%~15%の場合は、(Br)は置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るために好ましい。

また、この発明による永久磁石材料は、R、B、Feの他、工業的生産上不可避的不純物の存在

のうち少なくとも1種を添加含有、但し、2種以上含有する場合は、その最大含有量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子%以下の含有させることにより、永久磁石の高保磁力化が可能になる。なお、添加量の上限は、磁石材料の(BH)_{max}を20MGOe以上とするには、(Br)が少なくとも9kG以上必要となるため、該条件を満す範囲とした。

結晶相は主相が正方晶であることが、微細で均一な合金粉末より、すぐれた磁気特性を有する焼結永久磁石を作製するのに不可欠である。

また、この発明の永久磁石材料は、磁場中プレス成型することにより磁気的異方性磁石が得られ、また、無磁界中でプレス成型することにより、磁気的等方性磁石を得ることができる。

この発明による永久磁石材料は、保磁力*iHc*≥5kOe、残留磁束密度Br>9kG、を示し、最大エネルギー積(BH)_{max}は、20MGOe以上を示し、好ましい組成範囲では、最大値は30MGOe以上に達する。

を許容できるが、Bの一部を4.0原子%以下のC、2.0原子%以下のP、2.0原子%以下のS、2.0原子%以下のCuのうち少なくとも1種、合計量で2.0原子%以下で置換することにより、永久磁石の製造性改善、低価格化が可能である。

また、下記添加元素のうち少なくとも1種は、R-B-Fe系永久磁石材料に対してその保磁力、減磁曲線の角型性を改善あるいは製造性の改善、低価格化に効果があるため添加することができる。

5.0原子%以下のAl、3.0原子%以下のTi、5.5原子%以下のV、4.5原子%以下のCr、5.0原子%以下のMn、5.0原子%以下のBi、9.0原子%以下のNb、7.0原子%以下のTa、5.2原子%以下のMo、5.0原子%以下のW、1.0原子%以下のSb、3.5原子%以下のGe、1.5原子%以下のSn、3.3原子%以下のZr、6.0原子%以下のNi、5.0原子%以下のSi、1.1原子%以下のZn、3.3原子%以下のHf、

また、この発明の永久磁石材料用原料粉末のRの主成分がその50%以上をNd及びPrを主とする軽希土類金属が占める場合で、R12原子%~15原子%、B 6原子%~9原子%、Fe 78原子%~81原子%、Coの置換量が20原子%以下の組成範囲のとき、(BH)_{max} 35MGOe以上のすぐれた磁気特性を示し、特に軽希土類金属がNdの場合には、その最大値が45MGOe以上に達する。

実施例

実施例1

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、フェロボロン合金、純度98%以上のNdを使用し、これらを配合後高周波溶解し、その後水冷銅鋳型に鋳造し、wt%で、32Nd-1.2B-66.8Fe、at%で、14.5Nd-7.3B-78.2Feなる組成の鋳塊を得た。

その後この鋳塊を破断し、密閉容器内に収納し、10kg/cm²のH₂ガス圧力で1時間処理し、H₂吸蔵・自然崩壊により、粒度200μm~50μmの粗粉碎粉を得た。

この粗粉砂粉を、第1図に示したジェットミルを使用し、

不活性ガス; N₂ガス、

ガス圧; 7kg/cm²

ガス速度; マッハ 2.5

含有O₂; 5000 ppm

N₂ガス消費量; 2 m³/min

の条件にて、ジェット粉碎し、

粉碎粒度; 3.1μm

粉末O₂含有量; 5500 ppm

の性状を有する微粉末を得た。

この微粉末をプレス装置の金型に装入し、

12 kOeの磁界中で配向し、磁界に水平方向に、
2.5t/cm²の圧力で成形して、

20mm×15mm×15mm寸法の成型体を得た。

得られた成型体を、1100°C, 1時間, Ar雰囲気中の条件で焼結し、さらに、Ar雰囲気中で、570°C, 1時間の時効処理を実施した。

得られた永久磁石材料の磁石特性を測定し、その結果をプレス能率と共に第1表に示す。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明に用いるジェットミルの縦断説明図である。

1…粗粉砂粉、2…原料ホッパ、3…O₂供給管、
4…不活性ガス供給本管、5…ガス導入管、6…粉碎室、
7…サイクロン、8…排出管、9…切出ホッパ。

出願人 住友特殊金属株式会社

代理人 押 田 良 久

第1表

	プレス能率	平均粒度	Br (kG)	BH _C (kOe)	(BH) _{max} MGOe
本発明	11kg/hr	3.1μm	12.9	11.0	39.0
比較例1	11kg/hr	3.0μm	12.8	10.5	36.0
比較例2	5kg/hr	3.1μm	12.7	11.1	36.0

第1図

